

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176506

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/80

H01M 10/28

H01M 10/30

(21)Application number : 2000-342099

(71)Applicant : ALCATEL

(22)Date of filing : 09.11.2000

(72)Inventor : AMIEL OLIVIER
BELKHIR INES
FRELUCHE JEAN PIERRE
PINEAU NATHALIE
DUPUY CHRISTIAN
BABIN STEPHANE

(30)Priority

Priority number : 1999 9914116 Priority date : 10.11.1999 Priority country : FR

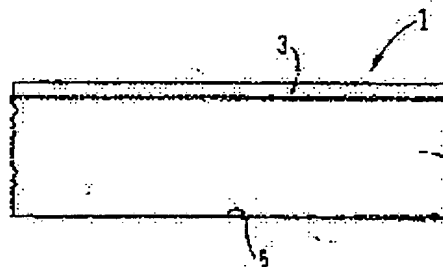
(54) NON-SINTERED ELECTRODE HAVING THREE-DIMENSIONAL BASE FOR ELECTROCHEMICAL SECONDARY BATTERY HAVING ALKALINE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-sintered electrode having a three-dimensional base for an electrochemical secondary battery having an alkaline electrolyte, free from self-discharging over the life of the battery.

SOLUTION: In this electrode having a porous three-dimensional conductive base including an electrochemical active material, the porous three-dimensional conductive base has at least one first edge connected to a connecting piece, and at least one second edge approximately in parallel with the first edge. The electrode further has a means for preventing the movement of the electrochemical material located astride the second edge. The means is selected from components having a U-shaped bent over the second edge, the surface coating and a process for varying the texture of the base.

FIG. 1



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-176506
(P2001-176506A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	
4/80		4/80	C
10/28		10/28	A
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L 外国語出願 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-342099(P2000-342099)	(71) 出願人	391030332 アルカテル フランス国、75008 パリ、リュ・ラ・ボ エテイ 54
(22) 出願日	平成12年11月9日 (2000.11.9)	(72) 発明者	オリビエ・アミエル フランス国、16000・アングレーム、リ ユ・ドユ・ボン・サン・ロシユ・24
(31) 優先権主張番号	9 9 1 4 1 1 6	(72) 発明者	イネス・ベルキール フランス国、16000・アングレーム、リ ユ・デ・3・ノートルダム・12
(32) 優先日	平成11年11月10日 (1999.11.10)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

最終頁に続く

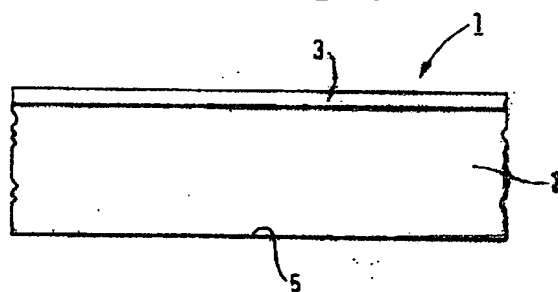
(54) 【発明の名称】 アルカリ電解質を有する電気化学二次電池のための三次元支持体をもつ非焼結電極

(57) 【要約】

【課題】 電池の耐用寿命間を通して自己放電の増加が観察されない、アルカリ電解質を有する電気化学二次電池用の三次元支持体をもつ非焼結電極を提供する。

【解決手段】 電気化学活物質を含有する多孔性三次元導電性支持体を備えた電極であって、前記多孔性三次元導電性支持体が、接続部片に接続された少なくとも1つの第1の縁部と、前記第1の縁部にほぼ平行な少なくとも1つの第2の縁部とを有し、さらに、前記第2の縁部に沿って配設された前記電気化学活物質が移動するのを防ぐ手段とを備え、前記手段は、前記第2の縁部にまたがって配置されたU字形の折り曲げを有する部品、表面被覆、および前記支持体のテクスチャを変更する処理から選択される。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学活物質を含有する多孔性三次元導電性支持体を備えた電極であって、前記多孔性三次元導電性支持体が、接続部片に接続された少なくとも 1 つの第 1 の縁部と、前記第 1 の縁部にほぼ平行な少なくとも 1 つの第 2 の縁部とを有し、さらに、前記第 2 の縁部に沿って配設された前記電気化学活物質が移動するのを防ぐ手段を備えており、前記手段は、前記第 2 の縁部にまたがって配置された U 字形の折り曲げを有する部品、表面被覆、および前記支持体のテクスチャを変更する処理から選択される、電気化学活物質を含有する多孔性三次元導電性支持体を備えた電極。

【請求項 2】 前記 U 字形の折り曲げを有する部品が、テープおよびセパレータの一部分から選択される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】 前記テープが、電気絶縁材料によって構成される請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】 前記電気絶縁材料が、ポリマーまたはセルロース化合物から選択される請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】 前記テープが、金属で製造される請求項 2 に記載の電極。

【請求項 6】 前記 U 字形の折り曲げを有する部品が、前記電極に固定される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】 前記表面被覆が、吹付けまたは塗布により付着される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】 前記表面被覆が、ポリマー、エラストマー、ワニス、ペイント、およびパラフィンから選択される請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】 前記支持体のテクスチャを変更する処理が、圧縮および溶接から選択される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】 さらに、前記支持体のテクスチャを変更する処理が、前記第 2 の縁部を折り曲げることを含む請求項 9 に記載の電極。

【請求項 11】 前記多孔性三次元導電性支持体が、発泡体およびフェルトから選択される請求項 1 に記載の電極。

【請求項 12】 前記多孔性三次元導電性支持体が、ニッケル発泡体である請求項 11 に記載の電極。

【請求項 13】 前記電気化学活物質が、水酸化ニッケルである請求項 1 に記載の電極。

【請求項 14】 前記電極が、ニッケル正電極である請求項 1 に記載の電極を含む電気化学二次電池。

【請求項 15】 ニッケル金属水素化物型の請求項 14 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ電解質を有する電気化学二次電池、特にニッケルカドミウム電池またはニッケル金属水素化物型の電池での使用に適す

る、三次元集電体を含む非焼結型の電極に関する。特に、本発明は、導電性支持体が金属発泡体により構成されるニッケル正電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近まで、アルカリ電解質を有する電気化学電池には、複数の連続する沈殿操作により、電気化学的または化学的にその細孔に付着された活物質を含む導電性支持体を有する電極が含まれていた。残念ながら、その製造方法は非常に長時間を要し、コストが高つく。増大する利用者の要望を満たすために、現在では、かかる電極を異なる方法により製造することが可能である。

【0003】 ペースト式または可塑性電極とも呼ばれる非焼結導電性支持体を有する電極は、通常 1 種または複数の導電性材料が組み合わせられた、電気化学活物質および結合剤を含有するペーストで被覆された集電体を備える。孔のないもしくは有孔の箔、エキスパンドメタル、グリッド、または織布の場合のように、導電性支持体は二次元または面であってもよい。導電性支持体はまた、電気化学活物質を受け取り、電極に機械的強度を付与し、集電体の働きをする構造としてもまた作用する、炭素もしくは金属の発泡体またはフェルトなどの二次元であってもよい。三次元集電体電極に関しては、多孔性支持体にペーストを充填し、次いで所望のサイズに切断する。切断により、支持体を構成する繊維から生じる金属のストランドが、その縁部に目に見える状態で残される。その後、これらのストランドが、セパレータに穴を開け、短絡を生じさせる危険を冒す。

【0004】 電気化学電池を組み立てる間に、電極を、電流出力端子に電気的に接続する必要がある。一般に、この接続は、第 1 に端子内側部分に固定され、第 2 に電極の導電性支持体に固定される接続部片を用いて行う。電気接点を確実にするために、接続部片は、支持体に溶接することが好ましい。電極支持体が細孔容積の大きい三次元支持体である場合には、三次元支持体の縁部は、接続部片を直接三次元支持体に溶接可能にするのに必要な金属の固体性と量のどちらも有さない。縁部に接続部片を固定する前に、支持体の縁部を補強するために、種々の解決方法が提案されている。

【0005】 次いで、セパレータの互いに反対側に向い合って、極性が逆の電極を取り付ける。特に、渦巻状に巻回した電極を有する電池では、それぞれの極性の電極と対応する端子との間の電気的接続を、ロールの両端に製作できるように、極性が逆の電極を、互いに多少垂直にオフセットするのが一般的である。

【0006】 ニッケル金属水素化物型の電池では、電極の中心から、その表面の方向および接続部片を担持しない電極の縁部の方へ、正極活物質がゆっくりと移動または「クリープ」することが見出されている。ある一定の時間が経った後、正極物質がセパレータの縁部から突出

し、陰極および／または陰極接続部片と接触する可能性がある。あらゆる状況下で、この接触によって、電池が高い自己放電レベルを有することを意味する漏れ電流が生じ、短絡もまた起こる可能性がある。特に、この現象は、例えばコードレスツールまたは電気自動車に使用することを目的とする電池など、急速な放電（１時間未満で放電を完了）が可能なことを必要とする、高電力電池で用いる表面積の大きな電極で生じる。

【０００７】特開平２－７２５６４号に、アノードおよびカソードがそれぞれの両端から突出し、１つの接続部片がそれぞれの突出した支持体に溶接されるような、渦巻状に巻回した電極を有する、アルカリ蓄電池が記載されている。カソードは、活物質がペースト状で充填される、多孔性三次元支持体を備える。内部短絡は、サイクル中に放出されるガスにより膨張する正極活物質のために起こることがある。かかる短絡は、アノード支持体が突出する位置に隣接する、カソード領域で生じる。この問題を軽減するために、その文献には、障壁として作用して活物質がアノード接続部片に向かって移動するのを防ぐように、アルカリに耐性があり、活物質と置き換わる接着剤を、前記領域に充填することが推奨されている。電極を製造する際に、接着剤用に確保しておいた場所をマークしておく。活物質を含有するペーストで支持体を充填し、次いで、乾燥、圧縮し、切断する。次いで、熔融樹脂を確保しておいた領域に流し込み、冷却により硬化する。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】この解決方法は種々の欠点を示す。第１に、接着剤を含有する領域は、いかなる活物質も含んではならない。これにより、その文献に記載されるようにマスクを使用する必要、またはその代わりに、製造中にその中に浸透している活物質を除去する必要を生じる。これらの解決方法は、どちらも工業規模での使用に適していない。さらに、その後、切り抜きのために生じた金属ストランドにより、短絡が起こるという危険性がある。支持体内に存在する接着剤によって、かかる短絡を防止することはできない。

【０００９】したがって、本発明の目的は、三次元支持体を有する非焼結型の電極における短絡の危険性を、さらに低減するための他の解決方法を提案することである。

【００１０】本発明の目的は、とりわけ、時間の経過に伴う活物質のクリープ現象を制御し、その結果、電池の耐用寿命間を通して自己放電の増加が観察されない、三次元支持体を有する非焼結型の電極を提案することである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気化学活物質を含有する多孔性三次元導電性支持体を備えた電極であって、前記多孔性三次元導電性支持体が、接続部片に

接続された少なくとも１つの第１の縁部と、前記第１の縁部にほぼ平行な少なくとも１つの第２の縁部とを有し、さらに、前記第２の縁部に沿って配設された前記活物質が移動するのを防ぐ手段を備えており、前記手段は、前記第２の縁部にまたがって配置されたＵ字形の折り曲げを有する部品、表面被覆、および前記支持体のテクスチャを変更する処理から選択される、電気化学活物質を含有する多孔性三次元導電性支持体を備えた電極を提供する。

【００１２】電極に関して、「縁部」という用語を、本来の意味の縁部、およびそれと隣接するその表面の周囲によって構成される電極領域を示すのに用いる。

【００１３】本発明の第１の実施形態では、前記手段は、前記第２の縁部にまたがって配置されたＵ字形の折り曲げを有する部品である。

【００１４】前記Ｕ字形の折り曲げを有する部品は、テープおよびセパレータの一部分から選択することができ、長手方向にＵ字形に折り曲げられたテープの形状の部品を、取り付けることが可能であり、またはその代わりに、その部分が電極の縁部の上に折り曲げられる、この目的のために特別に構成されたセパレータの一部分を使用することが可能である。この場合、その部品を、セパレータの不織のポリオレフィン材料で製造する。

【００１５】変形形態では、前記テープを電気絶縁材料で製造する。前記電気絶縁材料は、好ましくは、ポリマー、例えば不織材料、または紙などのセルロース化合物から選択される。

【００１６】例として、選択されたポリマーは、ポリエチレンもしくはポリプロピレンなどのポリオレフィン、またはポリアミドであってもよい。

【００１７】他の変形形態では、前記テープを金属で製造する。金属テープは、例えばニッケル、ニッケルめっき鋼、またはステンレス鋼で製造することができる。

【００１８】前記Ｕ字形の折り曲げを有する部品は、前記電極に固定することが好ましい。これは接着剤またはクリップを用いて固定することができ、金属ストリップである場合には、直接溶接することができる。

【００１９】本発明の第２の実施形態では、前記手段は、前記支持体上の表面被覆である。前記表面被覆は、前記支持体の表面上に吹付けまたは塗布することにより付着させることが可能である。その表面被覆は支持体の表面を覆うが、その細孔には浸透しない。

【００２０】前記表面被覆は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などのポリマー、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）などのエラストマー、ワニス、ペイント、またはパラフィンから選択されることが好ましい。

【００２１】第３の実施形態では、前記手段は、前記支持体のテクスチャを変更する処理から構成される。この場合、その処理は、活物質を保持する障壁を作るために、支持体の多孔度を低減することにある。前記処理は

圧縮および溶接から選択することができる。

【0022】変形形態では、さらに、前記処理は、前記第2の縁部を折り曲げることを含む。活物質を含まない支持体を、活物質を含有する支持体部分上に折り重ね、次いで、電極の厚さにならすことが可能である。

【0023】前記三次元導電性支持体は、発泡体およびフェルトから選択される。前記導電性支持体は、ニッケル発泡体であることが好ましい。

【0024】前記電気化学活物質は水酸化ニッケルである。「水酸化ニッケル」という用語は、ニッケルの水酸化物、または他の数種の元素（Zn、Co、Ca、Cd、Mg、Mn、Al等）のうち少なくとも一種と共に結晶化された水酸化物と共に、主に水酸化ニッケルを含有する水酸化物を意味する。

【0025】本発明は、ニッケル正電極である電極が含まれる電気化学二次電池もまた提供する。かかる電池は主に、ニッケル金属水素化物型、ニッケルカドミウム型、ニッケル鉄型、またはニッケル亜鉛型の電池などの、アルカリ電解質を有する電池である。

【0026】本発明の好ましい実施形態では、電気化学二次電池は、ニッケル金属水素化物型の電池である。

【0027】本発明には、正電極の活物質の移動を防ぐ、または抑制する、機械的障壁を作るという利点がある。さらに、障壁は、支持体から突出する鋭いストランドによってセパレータに穴が開くのを防ぐ。

【0028】本発明は、第2の縁部に沿った支持体内に含まれる活物質が、少なくとも、約40%程度の効率で働き、それによって、本発明の電極の高容量を維持することが可能であるという利点もまた有する。

【0029】限定されない例により与えられ、図が添付される以下の実施形態についての説明を読めば、本発明をよりよく理解でき、他の利点および特徴が明らかになる。

【0030】

【発明の実施の形態】例1

本発明のニッケル電極Aを以下のように製造した。

【0031】集電体は、多孔度95%以上のニッケル発泡体である。水酸化ニッケルである電気化学活物質および結合剤を含有するペーストを発泡体の細孔内に充填した。次いで、活物質を含有する多孔性支持体を切断して、長さ約250mm、幅約32mmの活性ストリップが得られた。

【0032】図1および図2に示す電極1を製造するために、幅約4mm、厚さ約80 μ mを有するポリプロピレン製接着テープ3を用いた。より薄い厚さ、例えば30 μ mのテープを用いても試験を行い、得られた結果は満足のいくものだった。活性ストリップ2の長手方向の縁部4をまたがって配置されるU字形にテープを折り曲げた。

【0033】図3の断面図で示されるように、円筒形ニ

ッケル金属水素化物型およびセシウム型の電気化学二次電池10（直径22mm、高さ42mm）を、公称容量値3Ahで製造し、予め製造しておいたニッケル電極1を用いて、それを組み立てた。

【0034】正電極1、ポリオレフィン製セパレータ11、およびその電気化学活物質が水素化可能合金を主成分とする負電極12を、重ね合わせた。電気化学スタックは、ロールを形成する渦巻状に巻回したものであった。

10 【0035】タブ14を用いてカバー15により構成される電流出力端子に電氣的に接続されたニッケルめっき鋼の円盤状である接続部片13を、渦巻状に巻回した正電極1の縁部に溶接した。負電極12を、ニッケルめっき鋼円盤16を用いて、電池10の円筒の缶17に電氣的に接続した。

【0036】缶17内に挿入した後、水溶液の状態の水酸化カリウム（KOH）、水酸化ナトリウム（NaOH）、および水酸化リチウム（LiOH）の混合物を含むアルカリ電解質を、ロールに含浸した。電解質を加えた後、缶17上に蓋15を圧着することにより、漏れ止め式に電池10を密閉した。

【0037】例2

本発明の電極Bを以下のように製造した。長さ約250mm、幅約34mmを有する活性ストリップ22を切断した後、封じ込められた活物質を、支持体の縁部24から幅約2mmにわたって、超音波により除去した。次いで、活物質を含有しない支持体を、まだ活物質を含有する支持体の一部分に折り重ね、それを図4に示す電極21と同じ厚さにならした。したがって、この領域では、多孔度は約1/2である。例1の電極と同じ寸法を有する電極が得られた。

30 【0038】例1の電池と類似しているが電極Bを含む電池を組み立てた。

【0039】例3

比較として、例1の電池と類似しているが、例1に記載の切断された活性ストリップ2によって単独で構成された電極Cを含む電池を組み立てた。

【0040】例4

40 本発明の電極Dを以下のように製造した。例1に記載の活性ストリップを切断した後、幅4mmの紙片を電極の縁部をまたがって配置し、接着剤でそれに固定した。

【0041】例5

本発明の電極Eを以下のように製造した。例1に記載の活性ストリップを切断した後、幅4mmの不織のポリアミド材料ストリップを、電極の縁部をまたいで接着剤で固定した。

【0042】例6

50 本発明の電極Fを以下のように製造した。例1に記載の活性ストリップを切断した後、PTFEの層を吹付けにより付着した。

【0043】例7

本発明の電極Gを以下のように製造した。例1に記載の活性ストリップを切断した後、半分に折り曲げられてジャケットを形成するポリオレフィン製セパレータ内に電極を挿入した。負電極を、セパレータ内の正電極のどちらかの側に配置し、電気化学スタックを渦巻状に巻回した。

【0044】先に組み立てられた電極AからCを含む電池を比較した。

【0045】電池を形成した後、それらを公称容量の約30%から40%に充電した。次いで、室温で13日間休止させた。次いでその電圧を測定した。mVで表される同じ電圧値Uを有するパーセントで表される電池の量Qを示す図5に示されるヒストグラムの形で結果をまとめる。同じ順序の結果が得られた電極Aおよび電極Bを含む電池は、符号30により示され、電極Cを含む電池は符号31により示される。

【0046】ほぼ、本発明の電極Aまたは電極Bを備えるすべての電池が、1.25Vから1.30Vの範囲にある電圧を示すことがわかる。対照的に、電極Cを含む電池は、それより低く、広範囲に分布した電圧を有した。これらの電池の大部分は、移動した活物質によって起こる短絡を示した。

【0047】次いで、電極Aおよび電極Cを含む電池を、1cを1時間で電池の公称容量を放電するのに必要な電流とすると、到達される最大電圧を1%超える電圧降下Uに達するまで、0.5Icで充電し、電池ごとに電圧0.8Vまで4Icで放電し、30分から60分の間休止させる条件下でサイクルを繰り返した。

【0048】図6は、本発明の電極Aのサイクルを表す曲線40、および比較の電極Cのサイクルを表す曲線41を示す。横座標にプロットしたサイクルNの数の関数

として、縦座標に容量C(Ah)の変化をプロットした。300サイクルを超えると、比較の電極Cを含む電池容量(曲線41)が低下し、本発明の電極Aを含む電池容量(曲線40)はほとんど変化しないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極を示す図である。

【図2】図1の電極を通る断面図である。

【図3】本発明の正電極を含む電気化学二次電池を通る断面図である。

【図4】本発明の電極の変形形態を通る断面図である。

【図5】休止状態での分布する本発明の電池電圧を示すヒストグラムである。

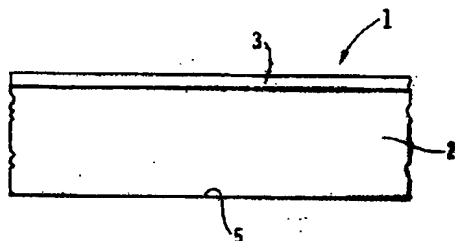
【図6】本発明の電極のサイクルを表す曲線を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正電極
- 2、22 活性ストリップ
- 3 接着テープ
- 4 長手方向の縁部
- 10 電池
- 11 セパレータ
- 12 負電極
- 13 接続部片
- 14 タブ
- 15 カバー
- 16 ニッケルめっき鋼円盤
- 17 缶
- 21 電極
- 24 縁部
- 40、41 曲線

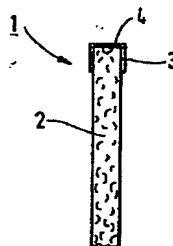
【図1】

FIG. 1



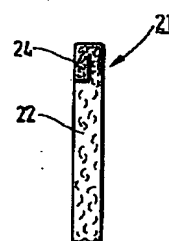
【図2】

FIG. 2



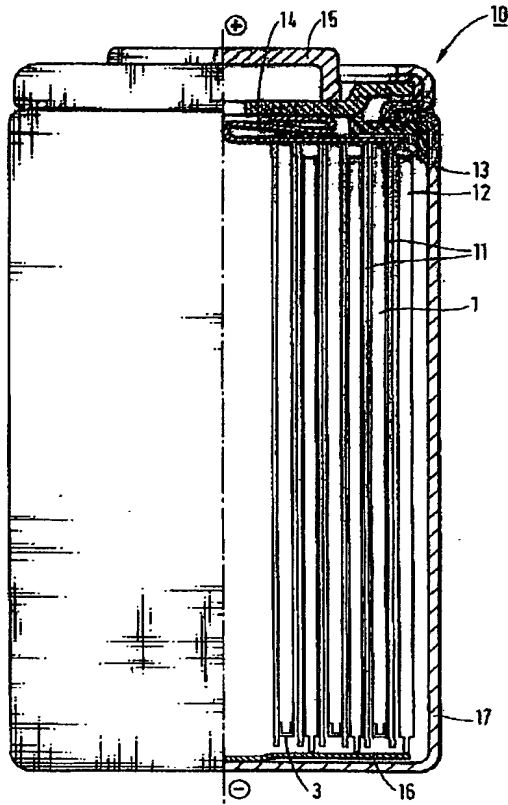
【図4】

FIG. 4



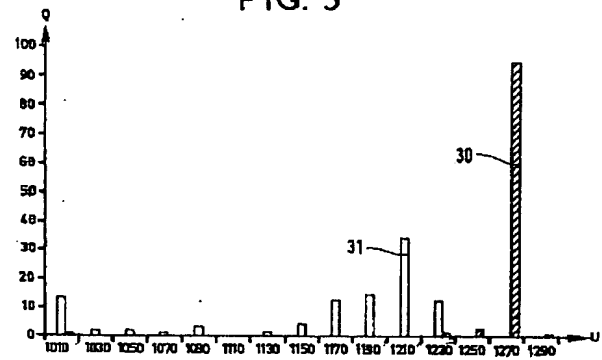
【図3】

FIG. 3



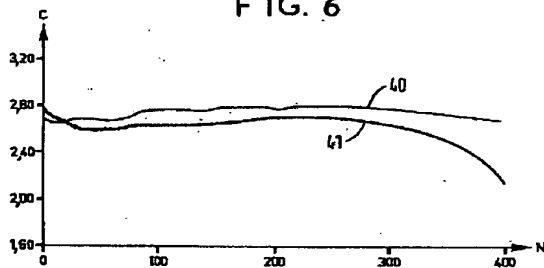
【図5】

FIG. 5



【図6】

FIG. 6



フロントページの続き

(72) 発明者 ジャン・ピエール・フルリュシュ
フランス国、16000・アングレーム、リ
ユ・ワルデック・ルソー、30

(72) 発明者 ナタリー・ピノー
フランス国、16440・ルレ、レ・バルボ
(番地なし)

(72) 発明者 クリスチヤン・デュビュイ
フランス国、16230・フオントウニール、
ル・ブール (番地なし)

(72) 発明者 ステファン・ババン
フランス国、16600・リュエル・シユー
ル・トゥブル、リュ・カミーユ・プルタ
ン・36

【外国語明細書】

1. Title of Invention

A NON-SINTERED ELECTRODE WITH THREE-DIMENSIONAL SUPPORT
FOR A SECONDARY ELECTROCHEMICAL CELL HAVING AN ALKALINE
ELECTROLYTE

2. Claims

1/ An electrode comprising a porous three-dimensional conductive support containing an electrochemically active material, said support having at least a first edge connected to a connection piece and at least a second edge substantially parallel to said first edge, and means for preventing said active material disposed along said second edge from moving, wherein said means is selected from: a piece having a U-shaped fold placed stride said second edge; a surface covering; and treatment to modify the texture of said support.

2/ An electrode according to claim 1, in which said piece is selected from a tape and a portion of the separator.

3/ An electrode according to claim 2, in which said tape is constituted by an electrically insulating material.

4/ An electrode according to claim 3, in which said material is selected from a polymer or a cellulose compound.

5/ An electrode according to claim 2, in which said tape is made of metal.

6/ An electrode according to claim 1, in which said piece is fixed to said electrode.

7/ An electrode according to claim 1, in which said surface covering is deposited by spraying or by spreading.

8/ An electrode according to claim 7, in which said covering is selected from: a polymer; an elastomer; a varnish; a paint; and a paraffin.

9/ An electrode according to claim 1, in which said treatment is selected from: compression and welding.

10/ An electrode according to claim 9, in which said treatment further comprises folding said second edge.

11/ An electrode according to claim 1, in which said conductive support is selected from a foam and a felt.

12/ An electrode according to claim 11, in which said conductive support is a nickel foam.

13/ An electrode according to claim 1, in which said active material is a nickel hydroxide.

14/ A secondary electrochemical cell including an electrode according to claim 1, in which said electrode is a nickel positive electrode.

15/ A cell according to claim 14, of the nickel metal hydride type.

3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to an electrode of the non-sintered type including a three-dimensional current collector and suitable for use in a secondary electrochemical cell having an alkaline electrolyte, in particular a cell of the nickel cadmium or of the nickel metal hydride type. It relates in particular to a positive nickel electrode whose conductive support is constituted by a metal foam.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Until recently, electrochemical cells having an alkaline electrolyte included electrodes with a conductive support having active material deposited electrochemically or chemically into its pores by a plurality of successive precipitation operations. Unfortunately, that method of manufacture is lengthy and expensive. To satisfy the increasing needs of users, such electrodes can nowadays be made in a different manner.

An electrode having a non-sintered conductive support, also referred to as a pasted or plasticized electrode comprises a current collector which is coated in a paste containing the electrochemically active material and a binder, which are usually associated with one or more conductive materials. The conductive support can be two-dimensional or plane, as is the case for a solid or perforated foil, an expanded metal, a grid, or a cloth. The conductive support can also be three-dimensional such as a carbon or metal foam or felt which also acts as a structure for receiving the electrochemically active material, imparting mechanical strength to the electrode, and acting as a current collector. With three-dimensional current collector electrodes, the paste is introduced into the porous support which is then cut to the desired size. Cutting

leaves strands of metal coming from the fibers constituting the support apparent at its edges. These subsequently run the risk of perforating the separator and giving rise to short circuits.

While an electrochemical cell is being assembled, the electrode needs to be electrically connected to the current outlet terminal. This connection is generally performed by means of a connection piece which is fixed firstly to the internal portion of the terminal and secondly to the conductive support of the electrode. The connection piece is preferably welded to the support so as to ensure that the electrical contact is reliable. When the electrode support is a three-dimensional support of large pore volume, its edge has neither the solidity nor the quantity of metal necessary to enable a connection piece to be welded directly thereto. Various solutions have been proposed for reinforcing the edge of the support prior to fixing the connection piece thereto.

The electrodes of opposite polarity are then assembled face to face on opposite sides of a separator. It is common practice, particularly in cells having spiral-wound electrodes, to offset electrodes of opposite polarities vertically relative to one another to a small extent so that the electrical connections between the electrodes of each polarity and the corresponding terminal are made at opposite ends of the roll.

In cells of the nickel metal hydride type, it has been found that the positive active material moves slowly or "creeps" from the core of the electrode towards its surface and towards the edge of the electrode which does not carry the connection piece. After a certain length of time, the positive material projects from the edge of the separator and can come into contact with the negative electrode and/or with the negative connection piece. This contact leads under all circumstances to a leakage current being established which means that the cell has a high level of self-discharge, and it can also lead to

short circuits. This phenomenon is particularly present with electrodes of large surface area used in high power cells that need to be capable of discharging quickly (complete discharge in less than 1 hour), such as those intended for cordless tools or for electric vehicles, for example.

Document JP-2-72564 describes an alkaline storage cell having spiral-wound electrodes such that the anode and the cathode project from respective opposite ends, one connection piece being welded to each projecting support. The cathode comprises a porous three-dimensional support into which the active material is introduced in the form of a paste. Internal short circuits can arise because of the positive active material swelling due to gas being given off during cycling. Such short circuits occur in the zone of the cathode which is adjacent to where the anode support projects. In order to remedy that problem, that document recommends introducing an adhesive into said zone that withstands the alkali and that replaces the active material to act as a barrier and prevent the active material from moving towards the anode connection piece. During manufacture of the electrode, the location reserved for the adhesive is marked. The support is filled with the paste containing the active material, then dried, compressed, and cut up. A molten resin is then cast into the reserved zone and hardens on cooling.

That solution presents various drawbacks. Firstly, the zone containing the adhesive must be free from any active material, which makes it necessary either to use a mask as described in that document, or else to remove active material that has penetrated therein during manufacture. Neither of those solutions is suitable for use on an industrial scale. Furthermore, the metal strands that are due to the cutting-out run the risk subsequently of giving rise to short circuits. The

adhesive that is to be found inside the support does not enable such short circuits to be avoided.

OBJECTS AND SUMMARY OF THE INVENTION

An object of the present invention is thus to propose another solution for further reducing the risk of short circuits in an electrode of the non-sintered type and having a three-dimensional support.

A particular object of the invention is to propose an electrode of the non-sintered type with a three-dimensional support in which the phenomenon of creep of the active material over time is controlled so that no increase in self-discharge is observed throughout the lifetime of the cell.

The present invention provides an electrode comprising a porous three-dimensional conductive support containing an electrochemically active material, said support having at least a first edge connected to a connection piece and at least a second edge substantially parallel to said first edge, and means for preventing said active material disposed along said second edge from moving, wherein said means is selected from: a piece having a U-shaped fold placed astride said second edge; a surface covering; and treatment to modify the texture of said support.

With respect to an electrode, the term "edge" is used to designate that zone of the electrode which is constituted by its edge proper plus its surface margins contiguous therewith.

In a first embodiment of the invention, said means is a piece having a U-shaped fold placed astride said second edge.

Said piece can be selected from a tape and a portion of the separator. A piece in the form of a tape folded into a U-shape in the longitudinal direction can be fitted, or else a portion of the separator specially designed for this purpose can be used, which portion is folded over the edge of the electrode. Under such

circumstances, the piece is made of the non-woven polyolefin material of the separator.

In a variant, said tape is made of an electrically insulating material. Said insulating material is preferably selected from a polymer, e.g. a non-woven material, or a cellulose compound such as paper.

By way of example, the selected polymer can be a polyolefin such as polyethylene or polypropylene, or it can be a polyamide.

In another variant, said tape is made of metal. The metal tape can be made of nickel, nickel-plated steel, or stainless steel, for example.

Said piece is preferably fixed on said electrode. It can be stuck on by means of adhesive or clips, and if it is a metal strip, it can be welded directly.

In a second embodiment of the invention, said means is a surface covering on said support. Said covering can be deposited by being sprayed or spread onto the surface of said support. The covering covers the surface of the support but does not penetrate into its pores.

Said covering is preferably selected from a polymer such as polytetrafluoroethylene (PTFE), an elastomer such as styrene butadiene rubber (SBR), a varnish, a paint, or a paraffin.

In a third embodiment, said means constitutes treatment which modifies the texture of said support. In which case it consists in reducing the porosity of the support so as to create a barrier which retains the active material. Said treatment can be selected from compression and welding.

In a variant, said treatment further comprises folding said second edge. The support cleared of active material can be folded over the portion of the support containing active material, and then rolled to the thickness of the electrode.

Said three-dimensional conductive support is selected from a foam and a felt. Said conductive support is preferably a nickel foam.

Said electrochemically active material is a nickel hydroxide. The term "nickel hydroxide" means a hydroxide of nickel or a hydroxide containing mostly nickel hydroxide together with at least one syncrystallized hydroxide of some other element (Zn, Co, Ca, Cd, Mg, Mn, Al, ...).

The present invention also provides a secondary electrochemical cell including such an electrode which is a nickel positive electrode. Such cells are mainly cells having an alkaline electrolyte such as cells of the nickel metal hydride type, nickel cadmium type, nickel iron type, or nickel zinc type.

In a preferred embodiment of the invention, the secondary electrochemical cell is a cell of the nickel metal hydride type.

The present invention has the advantage of creating a mechanical barrier which prevents or contains displacement of the active material of the positive electrode. In addition, the barrier prevents the separator from being perforated by sharp strands projecting from the support.

The invention also has the advantage of enabling the active material contained in the support along the second edge to operate at least to some extent, with efficiency of about 40%, thereby conserving high capacity for the electrode of the invention.

The invention will be better understood and other advantages and features will appear on reading the following description of embodiments given by way of non-limiting example and accompanied by drawings.

EXAMPLE 1

A nickel electrode A of the invention was made as follows.

The current collector was a nickel foam of porosity not less than 95%. A paste containing the electrochemically active material, which was nickel hydroxide and a binder, was introduced into the pores of the foam. The porous support containing the active material was then cut up to obtain an active strip that was about 250 mm long and about 32 mm wide.

To make the electrode 1 shown in Figures 1 and 2, an adhesive tape 3 of polypropylene was used having a width of about 4 mm and a thickness of about 80 μm . Tests were also performed using a tape of smaller thickness, e.g. 30 μm , and the results obtained were satisfactory. The tape was folded as a U-shape placed astride the longitudinal edge 4 of the active strip 2.

A secondary electrochemical cell 10 of the cylindrical nickel metal hydride type and of Cs format (diameter 22 mm; height 42 mm) was made with a nominal capacity of 3 Ah, as shown in section in Figure 3, and it was assembled by using the previously made nickel electrode 1.

The positive electrode 1, a polyolefin separator 11, and a negative electrode 12 whose electrochemically active material was based on a hydridable alloy were

superposed. The electrochemical stack was spiral-wound to form a roll.

A connection piece 13 was welded to the edge of the spiral-wound positive electrode 1, said piece being in the form of a nickel-plated steel disk electrically connected by means of a tab 14 to the current outlet terminal constituted by the cover 15. The negative electrode 12 was electrically connected by means of a nickel-plated steel disk 16 to the cylindrical can 17 of the cell 10.

After being inserted in the can 17, the roll was impregnated with an alkaline electrolyte comprising a mixture of potassium hydroxide (KOH), sodium hydroxide (NaOH), and lithium hydroxide (LiOH) in an aqueous solution. After electrolyte had been added, the cell 10 was closed in leakproof manner by crimping the cover 15 onto the can 17.

EXAMPLE 2

An electrode B of the invention was made as follows. After cutting out an active strip 22 having a length of approximately 250 mm and a width of approximately 34 mm, the edge 24 of the support was cleaned of the active material it contained by ultrasound over a width of about 2 mm. The support free from active material was then folded down onto a portion of the support still containing active material and it was rolled to the same thickness as the electrode 21, as shown in Figure 4. In this zone, porosity had therefore been divided by about two. An electrode was obtained having the same dimensions as the electrode of Example 1.

A cell analogous to that of Example 1 but containing electrode B was assembled.

EXAMPLE 3

By way of comparison, a cell analogous to that of Example 1 was assembled but containing an electrode C

constituted solely by the cutout active strip 2 as described in Example 1.

EXAMPLE 4

Electrode D of the invention was made as follows. After cutting out the active strip as described in Example 1, a 4 mm wide strip of paper was placed astride the edge of the electrode and fixed thereto by adhesive.

EXAMPLE 5

An electrode E of the invention was made as follows. After cutting out the active strip as described in Example 1, a 4 mm wide strip of non-woven polyamide material was fixed astride the edge of the electrode by adhesive.

EXAMPLE 6

An electrode F of the invention was made as follows. After cutting out the active strip as described in Example 1, a layer of PTFE was deposited by spraying.

EXAMPLE 7

An electrode G of the invention was made as follows. After cutting out the active strip as described in Example 1, the electrode was inserted into a polyolefin separator that had been folded in half to form a jacket. A negative electrode was placed on either side of the positive electrode in the separator and the electrochemical stack was spiral-wound.

The previously assembled cells containing electrodes A to C were compared.

After they had been formed, the cells were charged to about 30% to 40% of their nominal capacity. They were then allowed to rest for 13 days at ambient temperature. Their voltages were then measured. The results are summarized in the form of a histogram shown in Figure 5

and showing the quantity Q of cells as a percentage having the same voltage value U expressed in mV. Cells containing an A electrode or a B electrode, which gave results of the same order, are designated by reference 30, while the cells containing a C electrode are designated by reference 31.

It can be seen that practically all of the cells comprising an A electrode or a B electrode of the invention presented a voltage lying in the range 1.25 V to 1.30 V. In contrast, cells containing a C electrode had voltages that were lower and much more widely dispersed; a large proportion of these cells presented short circuits caused by the active material being displaced.

Cells containing A electrodes and C electrodes were then cycled under the following conditions:

- charged to $0.5 I_c$, where I_c is the current required for discharging the nominal capacity of the cell in 1 hour, until reaching a voltage drop - U of 1% beyond the maximum voltage reached;
- discharging at $4 I_c$ to a voltage of 0.8 V per cell; and
- allowing to rest for a period of 30 min to 60 min.

Figure 6 shows a curve 40 representing the cycling of A electrodes of the invention and a curve 41 representing the cycling of comparative C electrodes. Variation in capacity C is plotted up the ordinate in Ah as a function of the number of cycles N plotted along the abscissa. Beyond 300 cycles, it can be seen that the capacity of the cell containing the comparative C electrode (curve 41) deteriorates, while the capacity of the cell containing the A electrode of the invention (curve 40) varies little.

4. Brief Description of Drawings

- Figure 1 shows an electrode of the invention.
- Figure 2 is a section view through the electrode of Figure 1.
- Figure 3 is a section view through a secondary electrochemical cell including a positive electrode of the present invention.
- Figure 4 is a section view through a variant of the electrode of the invention.
- Figure 5 is a histogram showing the voltages of cells of the invention are distributed at rest.
- Figure 6 shows curves representing cycling of electrodes of the invention.

Fig. 1

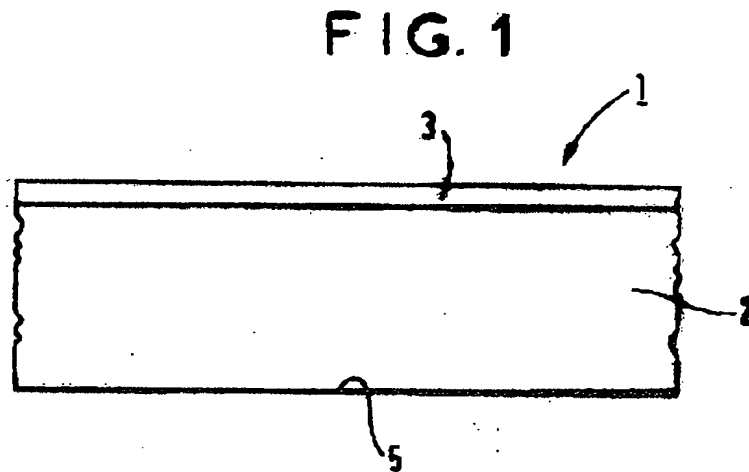


Fig. 2

FIG. 2

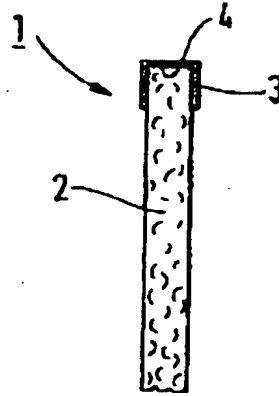


Fig. 3

FIG. 3

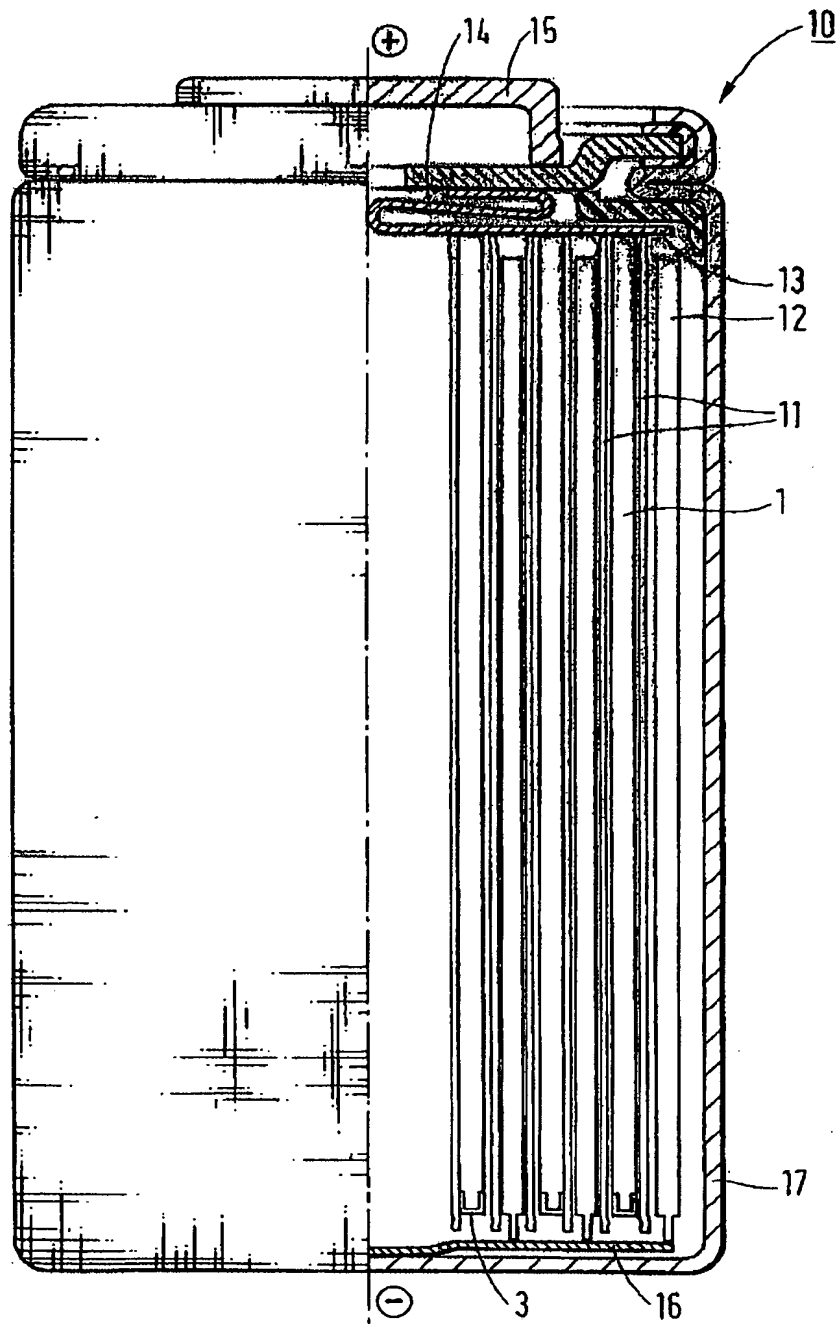


Fig. 4

FIG. 4

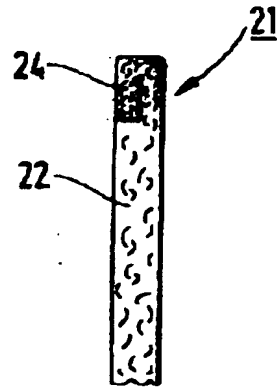


Fig. 5

FIG. 5

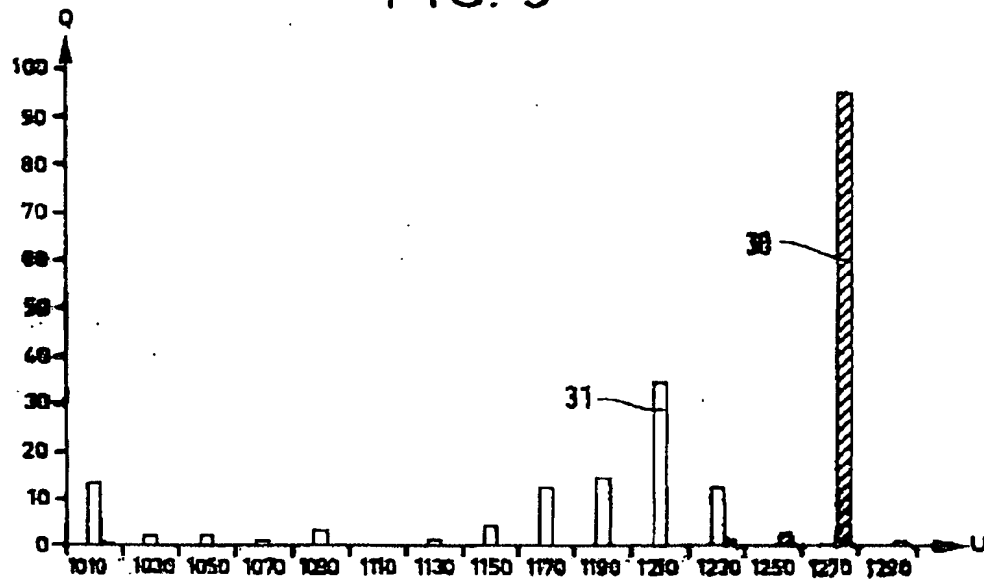
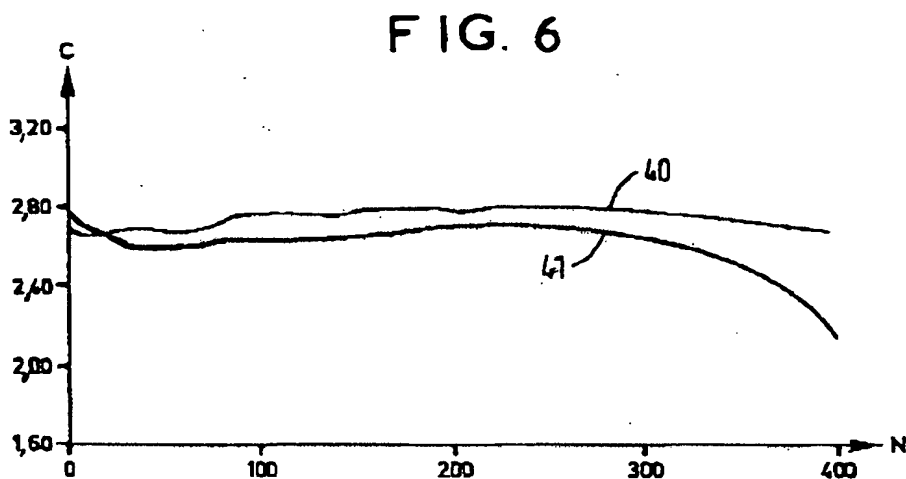


Fig. 6



1. Abstract

The invention provides an electrode comprising a porous three-dimensional conductive support containing an electrochemically active material, said support having at least a first edge connected to a connection piece and at least a second edge substantially parallel to said first edge, and means for preventing said active material disposed along said second edge from moving. Said means is selected from: a piece having a U-shaped fold placed stride said second edge; a surface covering; and treatment to modify the texture of said support. The electrode is used as a positive electrode in a second electrochemical cell of the nickel metal hydride type.

2. Representative Drawing

Fig. 1